

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Hiromichi Nakata
Serial No. : Unassigned
Filed : Herewith
For : FUEL CELL SEPARATOR AND PRODUCTION
METHOD THEREFOR
Group Art Unit : To Be Assigned
Examiner : To Be Assigned

CLAIM TO CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119


Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Convention Priority from Japanese Patent Application No. 2002-351933 filed on December 4, 2002, is claimed in the above-referenced application. To complete the claim to the Convention Priority Date of said Japanese Patent Application, a certified copy thereof is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Dated: November 20, 2003


Laleh Jalali
Registration No. 40,031

KENYON & KENYON
1500 K Street, N.W. - Suite 700
Washington, DC 20005
Tel: (202) 220-4200
Fax: (202) 220-4201

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月 4日

出願番号

Application Number:

特願2002-351933

[ST.10/C]:

[JP2002-351933]

出願人

Applicant(s):

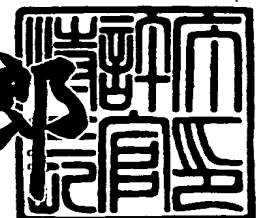
トヨタ自動車株式会社

03-209
TSN02-6974
E

2003年 6月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044229

【書類名】 特許願

【整理番号】 PT02-158-T

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 中田 博道

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

 【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

 【識別番号】 100083091

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田渕 経雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009472

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に基材自身の酸化皮膜を有する金属の基材と、
前記基材の酸化皮膜の表面に形成された導電性薄膜と、
を有する燃料電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記導電性薄膜が金属薄膜である請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記導電性薄膜が貴金属薄膜である請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記導電性薄膜が原子レベルで形成された炭素（C）からなる炭素薄膜である請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記基材自身の酸化皮膜と前記導電性薄膜との間に密着性を高める中間層が形成されている請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 6】 前記導電性薄膜が金属薄膜であり、前記中間層が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wの金属あるいはSi、Bの半金属元素から選択された1種以上の元素からなる層（Me）である、請求項 5 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 7】 前記導電性薄膜が原子レベルで形成された炭素（C）からなる炭素薄膜であり、

前記中間層が、

Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wの金属あるいはSi、Bの半金属元素から選択された1種以上の元素からなる層（Me）と、

該（Me）層の上に形成された、炭素（C）と、金属あるいは半金属元素の元素（Me）とを含有し、前記基材から離れるにつれて炭素（C）の配合割合が多くなる、（炭素-Me）傾斜層と、

の何れか少なくとも1層からなる、請求項 5 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 8】 前記導電性薄膜の表面にさらにカーボン塗膜が形成されている請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池のセパレータに関し、とくに固体高分子電解質型燃料電池の金属セパレータの表面処理層の構造に関する。

【0002】

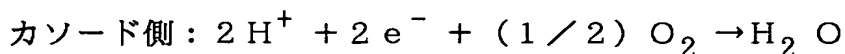
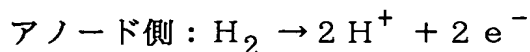
【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池は、膜－電極アッセンブリ（MEA：Membrane-Electrode Assembly）とセパレータとからなるセルを1層以上重ねてモジュールとし、モジュールを積層して構成される。

MEAは、イオン交換膜からなる電解質膜とこの電解質膜の一面に配置された触媒層からなる電極（アノード）および電解質膜の他面に配置された触媒層からなる電極（カソード）とからなる。MEAとセパレータとの間には、通常、拡散層が設けられる。この拡散層は、触媒層への反応ガスの拡散をよくするためのものである。セパレータは、アノードに燃料ガス（水素）を供給する燃料ガス流路およびカソードに酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための酸化ガス流路が形成されるとともに、隣接するセル間の電子の通路を構成している。

セル積層体のセル積層方向両端に、ターミナル（電極板）、インシュレータ、エンドプレートを設置し、セル積層体をセル積層方向に締め付け、セル積層体の外側でセル積層方向に延びる締結部材（たとえば、テンションプレート）とボルトにて固定して、スタックが形成される。

固体高分子電解質型燃料電池では、アノード側で、水素を水素イオン（プロトン）と電子にする反応が行われ、水素イオンは電解質膜中をカソード側に移動し、カソード側で、酸素と水素イオンおよび電子（隣りのMEAのアノードで生成した電子がセパレータを通してくる、または、セル積層体の一端のセルのアノードで生成した電子が外部回路を通してセル積層体の他端のセルのカソードにくる）から水を生成する反応が行われる。



セパレータは、導電性をもつ必要があるため、金属、または炭素、または導電性樹脂から構成されるか、または金属セパレータと樹脂フレームとの組み合わせから構成される。カーボンセパレータ、導電性樹脂セパレータは、酸性水に触れても化学的に安定しているので、導電性を維持できるが、流路を形成したときに流路底面に強度上必要な厚さを有していなければならないので厚さが厚くなり、スタック長が長くなるという問題がある。メタルセパレータは強度が大のため流路のための凹凸を形成しても厚さは薄くてよくスタック長が短くなるが、酸性水による腐食とそれによる導電性低下、出力低下が問題になる。すなわち、メタルセパレータを用いるには、メタルセパレータが導電性と耐食性を長期間維持できることが必要である。

特開 2 0 0 1 - 9 3 5 3 8 は、燃料電池のメタルセパレータの基材（ステンレス）表面に、基材とは別金属材料の耐酸性皮膜と、導電性皮膜とを設けることを開示している。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 9 3 5 3 8 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来のメタルセパレータでは、耐酸性皮膜を基材とは別金属材料で形成するため、コストアップとなるという問題があった。

本発明の目的は、低電気抵抗（高導電性）と高耐食性を、長期間、安定して維持することができ、しかも低コストである、基材が金属製の、燃料電池のセパレータを提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明はつぎの通りである。

(1) 表面に基材自身の酸化皮膜を有する金属の基材と、

前記基材の酸化皮膜の表面に形成された導電性薄膜と、
を有する燃料電池用セパレータ。

- (2) 前記導電性薄膜が金属薄膜である(1)記載の燃料電池用セパレータ。
- (3) 前記導電性薄膜が貴金属薄膜である(1)記載の燃料電池用セパレータ。
- (4) 前記導電性薄膜が原子レベルで形成された炭素(C)からなる炭素薄膜である(1)記載の燃料電池用セパレータ。
- (5) 前記基材自身の酸化皮膜と前記導電性薄膜との間に密着性を高める中間層が形成されている(1)記載の燃料電池用セパレータ。
- (6) 前記導電性薄膜が金属薄膜であり、前記中間層が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wの金属あるいはSi、Bの半金属元素から選択された1種以上の元素からなる層(Me)である、(5)記載の燃料電池用セパレータ。
- (7) 前記導電性薄膜が原子レベルで形成された炭素(C)からなる炭素薄膜であり、
前記中間層が、
Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wの金属あるいはSi、Bの半金属元素から選択された1種以上の元素からなる層(Me)と、
該(Me)層の上に形成された、炭素(C)と、金属あるいは半金属元素の元素(Me)とを含有し、前記基材から離れるにつれて炭素(C)の配合割合が多くなる、(炭素-Me)傾斜層と、
の何れか少なくとも1層からなる、(5)記載の燃料電池用セパレータ。
- (8) 前記導電性薄膜の表面にさらにカーボン塗膜が形成されている(1)記載の燃料電池用セパレータ。

【0006】

上記(1)、(2)、(3)、(4)の燃料電池用セパレータでは、金属セパレータ表面にその金属自身の酸化皮膜を形成し、その表面に導電性薄膜を形成したので、導電性薄膜により低電気抵抗が得られ(高導電性)、また、導電性薄膜にピンホールがあっても酸化皮膜によりセパレータ基材の溶け出しが抑制され(高耐食性)、さらに、酸化皮膜を基材自身の酸化皮膜としたため別金属の酸化皮膜とする従来(特許文献1のもの)に比べて酸化皮膜を低コストで形成できる(

低コスト)。

上記(5)、(6)、(7)の燃料電池用セパレータでは、基材自身の酸化皮膜と導電性薄膜との間に密着性を高める中間層が形成されているので、表面処理層の密着性が確保され、それによって、耐久性が得られ、高導電性と高耐食性が長期間確保される。

上記(8)の燃料電池用セパレータでは、上記(1)の表面処理層の上に、さらにC塗膜を形成したので、上記(1)の表面処理層の作用が得られる他、耐久性に係る信頼性が、C塗膜を形成した分、より一層向上される。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の燃料電池用セパレータの望ましい実施例を、図1～図5を参照して説明する。

図中、図1は本発明の実施例1(導電性薄膜が金属薄膜である場合)を示し、

図2は本発明の実施例2(金属薄膜が原子レベルで形成された炭素(C)からなる炭素薄膜である場合)を示し、

図3は本発明の実施例3(導電性薄膜の上にC塗膜が形成された場合)を示す。

図4～図13は試験仕様とその結果を示す。

本発明の実施例1～3にわたって共通するまたは類似する部分には、本発明の実施例1～3にわたって同じ符合を付してある。

【0008】

まず、本発明の実施例1～3にわたって共通するまたは類似する部分を説明する。

本発明が適用されるセパレータが組み付けられる燃料電池は、燃料電池自動車等に搭載される。ただし、自動車以外に搭載されてもよい。

本発明が適用されるセパレータが組み付けられる燃料電池は固体高分子電解質型燃料電池であり、MEAとセパレータとの積層からなるスタック構成は、従来技術で説明した一般の固体高分子電解質型燃料電池の構成に準じる。

【0009】

本発明の燃料電池のセパレータ 1 0 は、メタルセパレータであり、図 1 に示すように、表面に基材自身の酸化皮膜（不動態膜） 1 1 a を有する金属の基材 1 1 と、基材 1 1 の酸化皮膜 1 1 a の表面に形成された導電性薄膜 1 2 とを、有する。

セパレータ基材 1 1 の金属は、ステンレス（SUS）、鋼（スチール）、アルミニウム（Al）、アルミニウム合金、チタン（Ti）、チタン合金などを含む。

酸化皮膜 1 1 a は、基材 1 1 がステンレスの場合は Cr_2O_3 、 NiO 、 Fe_2O_3 を含み、基材が Al の場合は Al_2O_3 を含み、基材が Ti の場合は TiO_2 を含み、基材が鋼の場合は Fe_2O_3 を含む。

酸化皮膜 1 1 a は、基材 1 1 を空気中に放置することにより自然形成されたものであってもよいし、酸化雰囲気（酸化溶液）中に置くことにより形成されたものでもよい。

基材酸化膜 1 1 a は基材 1 1 の耐食性能を向上している。

【0010】

導電性薄膜 1 2 は、金属薄膜 1 2 A、または原子レベルで形成された炭素（C）からなる炭素薄膜 1 2 B、である。

金属薄膜 1 2 A を構成する金属は、たとえば貴金属であり、貴金属はたとえば Au である。炭素薄膜 1 2 B は、原子レベルで形成されたものであり、炭素粉末と樹脂バインダーから形成される塗膜 1 4 は含まない。貴金属も炭素も高耐食性である。

導電性薄膜 1 2 の厚さは、たとえば、通常、ナノメートル（nm）のオーダーの厚さであり（ただし、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であればよい）、厚さが数十ミクロン（ μm ）の塗膜 1 4 に比べて薄い。導電性薄膜 1 2 の形成方法は、蒸着、スパッタ、イオンプレーティングなどを含む PVD、または CVD である。ここで、PVD は physical vapor deposition の略であり、CVD は chemical vapor deposition の略である。また、金属系薄膜 1 2 A の場合には、めっきを用いることもできる。

【0011】

基材自身の酸化皮膜 1 1 a と導電性薄膜 1 2 との間に、密着性、耐食性を高める中間層 1 3 が形成されていることが望ましい。導電性薄膜 1 2 のみでは耐食性、密着性が不足し、中間層 1 3 のみでは導電性、耐食性が不足するので、密着性、耐食性を高めるために、基材自身の酸化皮膜 1 1 a の上に中間層 1 3 を形成し、その上に導電性薄膜 1 2 を形成するのが望ましい。

【 0 0 1 2 】

中間層 1 3 は、基材酸化膜 1 1 a との密着性、結合性、すなわち O（酸素原子）との結合性が良いとともに、導電性薄膜 1 2 との密着性、結合性が良い性質をもつ構成、材料が選択される。

導電性薄膜 1 2 が、図 1 に示すように、金属薄膜 1 2 A である場合、中間層 1 3 は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W の金属あるいは Si、B の半金属元素から選択された 1 種以上の元素からなる層 (Me) 1 3 a である。これらの元素が O との結合性がよく、基材酸化膜 1 1 a との密着性、結合性がよい。また、金属または半金属のため、金属薄膜 1 2 A との結合性もよい。

導電性薄膜 1 2 が、図 2 に示すように、原子レベルで形成された炭素 (C) からなる炭素薄膜 1 2 B である場合、中間層 1 3 は、(イ) Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W の金属あるいは Si、B の半金属元素から選択された 1 種以上の元素からなる層 (Me) 1 3 a と、(ロ) (Me) 層 1 3 a の上に形成された、炭素 (C) と、金属あるいは半金属元素の元素 (Me) とを含有し、基材 1 1 から離れるにつれて炭素 (C) の配合割合が多くなる、(炭素-Me) 傾斜層 1 3 b と、の何れか少なくとも 1 層からなる。(イ) の層 1 3 a は O との結合性がよく、基材酸化膜 1 1 a との密着性、結合性がよい。(ロ) の層 1 3 b は (イ) の層 1 3 a との結合性と、炭素薄膜 1 2 B との密着性、結合性がよい。

【 0 0 1 3 】

図 3 に示すように、導電性薄膜 1 2 の上に、さらに炭素 (C) 塗膜 1 4 を形成してもよい。その場合の表面処理層の構成は、基材 1 1、基材表面の基材酸化膜 1 1 a、必要に応じて設けられる中間層 1 3、金属薄膜 1 2 A または原子レベルで形成された炭素 (C) からなる炭素薄膜 1 2 B からなる導電性薄膜 1 2、C 塗

膜 1 4 の順となる。ただし、C 塗膜 1 4 を設けることは必須ではない。

【0 0 1 4】

導電性薄膜 1 2 が、図 2 に示すように、原子レベルで形成された炭素 (C) からなる炭素薄膜 1 2 B である場合、中間層 1 3 および炭素薄膜 1 2 B の形成は、図 1 4 に示すつぎのバリエーション (変形例) I ~ XII をとることができる。

ただし、図 1 4 における各記号および文字は、それぞれ、つぎを示す。

「金属セパレータ」：基材 1 1 とその表面の基材酸化膜 1 1 a

「Me」：Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W の金属あるいは Si, B の半金属元素から選択された 1 種以上の元素からなる層

「Me C」：上記 Me 元素の炭化物

「Me C 傾斜層」：厚さ方向に Me から C に組成が徐変する層

「Me (A)」、「Me (B)」：Me (A) = W (タングステン)、Me (B) = C (クロム) のような 2 種類の元素の組み合わせ、当然、3 種類以上の組み合わせも可能である。

「炭素 + Me または Me C 層」：最表面の炭素層に Me または Me C を原子レベルで複合化した層、+ は複合化を示す。

【0 0 1 5】

図 1 4 のバリエーション I ~ XII はつぎの通りである。

バリエーション I：金属セパレータ、Me または Me C 層、炭素 - Me または Me C 傾斜層、炭素層 (C 薄膜)

バリエーション II：金属セパレータ、炭素 - Me または Me C 傾斜層、炭素層 (C 薄膜)

バリエーション III：金属セパレータ、Me または Me C 層、炭素層 (C 薄膜)

バリエーション IV：金属セパレータ、炭素 - Me または Me C 傾斜層

バリエーション V：金属セパレータ、Me (B) または Me (B) C 層、Me (A) または Me (A) C - Me (B) または Me (B) C 傾斜層、炭素 - Me (A) または Me (A) C 傾斜層、炭素層 (C 薄膜)

バリエーション VI：金属セパレータ、Me (A) または Me (A) C - Me (

B) またはMe (B) C傾斜層、炭素-Me (A) またはMe (A) C傾斜層、炭素層 (C薄膜)

バリエーションVII : 金属セパレータ、Me (B) またはMe (B) C層、Me (A) またはMe (A) C層、炭素層 (C薄膜)

バリエーションVIII : 金属セパレータ、Me (A) またはMe (A) C-Me (B) またはMe (B) C傾斜層、炭素-Me (A) またはMe (A) C傾斜層、炭素層 (C薄膜)

バリエーションIX : 金属セパレータ、Me またはMe C層、炭素+Me またはMe C-Me またはMe C傾斜層、炭素+Me またはMe C層

バリエーションX : 金属セパレータ、炭素+Me またはMe C-Me またはMe C傾斜層、炭素+Me またはMe C層

バリエーションXI : 金属セパレータ、Me またはMe C層、炭素+Me またはMe C層

バリエーションXII : 金属セパレータ、炭素+Me またはMe C-Me またはMe C傾斜層

【0016】

つぎに、本発明の各実施例の構成を説明する。

実施例 1

本発明の実施例 1 の燃料電池用セパレータ 10 は、表面に基材自身の酸化皮膜 11a を有する金属の基材 11 と、その上の中間層 13 と、その上の導電性薄膜 12 と、を有する。導電性薄膜 12 は金属薄膜 12A である。中間層 13 は、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W の金属あるいはSi, B の半金属元素から選択された 1 種以上の元素からなる層 (Me) 13a である。

【0017】

実施例 2

本発明の実施例 2 の燃料電池用セパレータ 10 は、表面に基材自身の酸化皮膜 11a を有する金属の基材 11 と、その上の中間層 13 と、その上の導電性薄膜 12 と、を有する。導電性薄膜 12 は原子レベルで形成された炭素 (C) からなる炭素薄膜 12B である。中間層 13 は、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta、

Cr、Mo、Wの金属あるいはSi、Bの半金属元素から選択された1種以上の元素からなる層(Me) 13aと、該(Me)層13aの上に形成された、炭素(C)と、金属あるいは半金属元素の元素(Me)とを含有し、前記基材から離れるにつれて炭素(C)の配合割合が多くなる、(炭素-Me)傾斜層13bと、の何れか少なくとも1層からなる。

【0018】

実施例3

本発明の実施例3の燃料電池用セパレータ10は、本発明の実施例1または実施例2の燃料電池用セパレータの導電性薄膜12の上に、C塗膜14を形成したものからなる。

【0019】

つぎに、本発明の作用を説明する。

本発明の燃料電池用セパレータ10では、金属セパレータの基材11表面にその金属自身の酸化皮膜11aを形成し、その表面に導電性薄膜12を形成したので、導電性薄膜12により低電気抵抗が得られ、高導電性が得られる。また、導電性薄膜12にピンホールがあっても酸化皮膜11aによりセパレータ基材11の溶け出しが抑制され、高耐食性が得られる。さらに、酸化皮膜を基材11自身の酸化皮膜11aとしたため、別金属の酸化皮膜とする従来(特許文献1のもの)に比べて酸化皮膜11aを低コストで形成できる。

【0020】

また、基材自身の酸化皮膜11aと導電性薄膜12との間に密着性を高める中間層13が形成されているので、表面処理層12、13の、基材11との密着性が確保され、それによって、耐久性が得られ、高導電性と高耐食性が長期間確保される。

【0021】

さらに、表面処理層の導電性薄膜12の上に、さらにC塗膜14を形成した場合は、上記の表面処理層の、高導電性と高耐食性と密着性の作用の他に、耐久性に係る信頼性が、C塗膜14を形成した分、より一層向上される。

【0022】

つぎに、本発明の燃料電池セパレータ 1 0 と比較例の、耐食性、接触抵抗、密着性の試験を行って、結果を比較し、本発明の燃料電池セパレータが十分な耐食性、低接触抵抗（高導電性）、表面処理層の密着性を有することを確認したので、以下、それを説明する。

【 0 0 2 3 】

テストピース（TP）は以下の通りである。ただし、記号「*」は本発明を示し、その他は比較例を示す。

〔TP I : Au 薄膜系〕

- ①未処理／SUS 3 1 6 L（酸化膜有り）
- ②1 0 n m A u スパッタ／SUS 3 1 6 L（IE（Ion Etching）無し、酸化膜有り）
- ③1 0 n m A u スパッタ／SUS 3 1 6 L（Ar-IE、酸化膜無し）
- *④1 0 n m A u スパッタ／1 0 n m C r スパッタ／SUS 3 1 6 L（IE無し、酸化膜有り）
- ⑤1 0 n m A u スパッタ／1 0 n m C r スパッタ／SUS 3 1 6 L（Ar-IE、酸化膜無し）

〔TP II : C 薄膜系〕

- ①未処理／SUS 3 1 6 L（酸化膜有り）
- ②5 0 n m C スパッタ／5 0 n m C → C r 傾斜スパッタ／SUS 3 1 6 L（Ar-IE、酸化膜無し）
- *③5 0 n m C スパッタ／5 0 n m C → C r 傾斜スパッタ／SUS 3 1 6 L（Ar-LE（Light Etching、軽目のIEのこと）、薄い酸化膜）
- *④5 0 n m C スパッタ／5 0 n m C → C r 傾斜スパッタ／SUS 3 1 6 L（IE無し、厚い酸化膜（①と同じ））

【 0 0 2 4 】

I. 耐食性試験

1) 耐食性試験条件

耐食性試験は、図 4 に示す、カップル電流試験方法によった。試料と対極（燃料電池でセパレータが接触する焼成カーボン：黒鉛）とを酸性水溶液（燃料電池

においてセパレータがさらされる環境を模擬した酸性の水溶液)に浸漬し、温度を燃料電池運転温度の80℃として、セパレータ金属Meがイオンとなって溶出するときの電流密度を、試料と対極の外部回路に設置した電流計によって測定した。腐食時間を100時間とした。プラス電流はMeが+イオンとなって溶出するときの電流であるから、腐食を起こすことを意味し、0またはマイナス電流を示す場合は、腐食、耐食性上問題ないことを意味する。

すなわち、

評価条件：カップル電流測定試験

腐食条件：pH2硫酸、80℃

腐食時間：100H

対極材質：焼成カーボン

2) 溶出イオン量の定量

腐食液をICP (Induced Coupled Plasma: 誘導結合プラズマ発光分析法) により分析した。

【0025】

3) 耐食性試験結果

Au薄膜系テストピースTP1の上記①～⑤の、SUS基材のイオン溶出量の試験結果を図5に示す。図5の棒グラフは左から順に上記TP1の①、②、③、④、⑤である。図5の棒グラフの各棒の3つの区域のうち、上区域がSUS基材中のNiの溶出量、中間区域がSUS基材中のCrの溶出量、下区域がSUS基材中のFeの溶出量である。左から4番目の④が本発明であるが、本発明ではNi、Cr、Feのイオン溶出量が測定可能限界以下で、実質的に溶出無しと見られる。

【0026】

また、C薄膜系テストピースTP2の上記①～④の、SUS基材のイオン溶出量の試験結果を図6に示す。図6の棒グラフは左から順に上記TP2の①、②、③、④である。図6の棒グラフの各棒の3つの区域のうち、上区域がSUS基材中のNiの溶出量、中間区域がSUS基材中のCrの溶出量、下区域がSUS基材中のFeの溶出量である。左から3番目の③と左から4番目の④が本発明であ

るが、本発明ではNi、Cr、Feのイオン溶出量が左から1番目の①と左から2番目の②に比べて少なく、耐食性が改善されていることがわかる。

【0027】

耐食性試験をまとめると、つぎのイ)、ロ)となる。

イ) 中間Cr層13の有無にかかわらず、酸化膜11aの存在する本発明のテストピースが耐食性(耐溶出)が良好である。

ロ) C薄膜系でも、酸化膜11aの残存量が増加するにつれ、耐食性が改善される。

【0028】

II. 導電性試験

1) 導電性試験条件

導電性試験は、図7に示す、接触抵抗試験方法により行った。試験では、試験前後の電気接触抵抗を測定した。抵抗測定では、基材11(表面に酸化膜11a有り)に表面処理を施した、前述の耐食性試験の、TP1の①～⑤、TP2の①～④と同じテストピースを用いて、それを拡散布(燃料電池の拡散層と同じカーボンクロス)を介して極板で挟み、面圧を燃料電池の面圧に近い 20 kgf/cm^2 、電流を1Aとし、両極間の電圧Vを測定して接触抵抗を次式により求めた。

$$\text{抵抗 } R = V / I, \quad (I = 1\text{ A})$$

【0029】

2) 導電性試験結果

Au薄膜系テストピースTP1の①～⑤(耐食性試験のAu薄膜系テストピースTP1の①～⑤と同じ仕様)の、接触抵抗の測定結果を図8に示す。図8の5対の棒グラフは左から順に上記TP1の①、②、③、④、⑤である。図8の各対の2本の棒グラフのうち左が腐食前の接触抵抗を示し、右が腐食後の接触抵抗を示す。左から4番目の対の棒グラフ④が本発明であり、低い接触抵抗を示す。

【0030】

また、C薄膜系テストピースTP2の①～④(耐食性試験のC薄膜系テストピースTP2の①～④と同じ仕様)の、接触抵抗の測定結果を図9に示す。図9の

4 対の棒グラフは左から順に上記 T P 2 の①、②、③、④である。図 9 の各対の 2 本の棒グラフのうち左が腐食前の接触抵抗を示し、右が腐食後の接触抵抗を示す。左から 3 番目の対の棒グラフ③と左から 4 番目の対の棒グラフ④が本発明であり、低い接触抵抗を示す。

【 0 0 3 1 】

導電性試験をまとめると、つぎの通りである。

イ) S U S 基材 1 1 表面の酸化膜 1 1 a の有無にかかわらず、表面処理付与（導電性薄膜 1 2 の形成）により低い接触抵抗を示すことがわかる。

ロ) その理由として、図 1 0 のイメージグラフに示すように、セパレータ面直方向の抵抗は、拡散層とセパレータとの接触抵抗および基材酸化膜の固有抵抗等を含むが、そのうちセパレータ面直方向の抵抗の主要抵抗部分を占めるのは、拡散層とセパレータとの接触抵抗であり、基材酸化膜の厚さが数 n m と非常に小さいため抵抗への寄与は小さい。そのため、導電性薄膜 1 2 の形成により接触抵抗が少なくなる方が、セパレータ面直方向の抵抗減少に効いて、酸化膜 1 1 a による抵抗増加はあってもセパレータ面直方向の抵抗増加にあまり効かず、両方を合わせて見ると、セパレータ面直方向の抵抗が減少するものと考えられる。

【 0 0 3 2 】

なお、図 1 0 の 3 つの棒グラフのうち、左が処理無しで T P 1 の①で比較例の場合、真中が T P 1 の④で本発明の場合、右が A r - I E で T P 1 の⑤の比較例の場合である。そして、左の処理無しの T P 1 の①における棒グラフの 3 つの区域のうち、上区域が拡散布（カーボンクロス）と基材酸化膜の接触抵抗、中間区域が基材酸化膜の抵抗、下区域が S U S 基材の抵抗を示す。真中の T P 1 の④の本発明の棒グラフの 5 つの区域のうち、上から 1 番目の区域が拡散布（カーボンクロス）と導電性薄膜との接触抵抗、上から 2 番目の区域が導電性薄膜の抵抗、上から 3 番目の区域が下地膜（中間層 M e 層）の抵抗、上から 4 番目の区域が基材酸化膜の抵抗、上から 5 番目の区域が S U S 基材の抵抗を示す。また、右の A r - I E の T P 1 の⑤の棒グラフの 4 つの区域のうち、上から 1 番目の区域が拡散布（カーボンクロス）と導電性薄膜との接触抵抗、上から 2 番目の区域が導電性薄膜の抵抗、上から 3 番目の区域が下地膜（中間層 M e 層）の抵抗、上から 4

番目の区域が S U S 基材の抵抗を、それぞれ、示す。

【 0 0 3 3 】

III . 密着性試験（表面処理層 1 2、1 3 の基材との密着性の試験）

1) 密着性試験条件

密着性試験は、図 1 1 に示す、ウォータージェット試験方法により行った。試験におけるノズルでの水圧は約 2 0 0 M P a （2 0 0 0 気圧）である。

$$\text{薄膜残留率 (\%)} = M / M_0 \times 100$$

ここで、

M : ウォータージェット後の薄膜量（図 1 4 （b））

M_0 : ウォータージェット前の薄膜量（図 1 4 （a））

とし、蛍光 X 線などにより元素を提供した。

【 0 0 3 4 】

2) 密着性試験結果

A u 薄膜系テストピース T P 1 の②～⑤（耐食性試験の A u 薄膜系テストピース T P 1 の②～⑤と同じ仕様）の、密着性試験結果を図 1 2 に示す。図 1 2 の 4 対の棒グラフは左から順に上記 T P 1 の②、③、④、⑤である。図 1 2 の各対の 2 本の棒グラフのうち左が密着性試験前の A u 薄膜残留率を示し、右が密着性試験後の A u 薄膜残留率を示す。左から 3 番目の対の棒グラフ④が本発明であり、高い A u 薄膜残留率（密着性良好）を示す。

【 0 0 3 5 】

また、C 薄膜系テストピース T P 2 の②～④（耐食性試験の C 薄膜系テストピース T P 2 の②～④と同じ仕様）の、密着性試験結果を図 1 3 に示す。図 1 3 の 3 対の棒グラフは左から順に上記 T P 2 の②、③、④である。図 1 3 の各対の 2 本の棒グラフのうち左が密着性試験前の C 薄膜残留率を示し、右が密着性試験後の C 薄膜残留率を示す。左から 2 番目の対の棒グラフ③が本発明であり、高い C 薄膜残留率（密着性良好）を示す。

【 0 0 3 6 】

密着性試験結果をまとめるとつぎの通りである。

〔密着性試験前〕

イ) 下地Me層13が無い場合には、Ar-I Eにより、酸化膜11aを除去すれば密着性を確保可能である。

ロ) 下地Me層13がある場合には、基材酸化膜11aの有無によらず密着性を確保可能である。

〔密着性試験後〕

イ) 下地Me層13が無い場合には、腐食により、Au薄膜／基材界面が腐食され密着性が低下する。

ロ) 下地Me層13がある場合には、腐食後も良好な耐蝕性（下地Meによるバリア効果、基材酸化膜11aによる耐食性向上による）が得られる。

【0037】

【発明の効果】

請求項1、2、3、4の燃料電池用セパレータによれば、金属セパレータ表面にその基材金属自身の酸化皮膜を形成し、その表面に導電性薄膜を形成したので、導電性薄膜により低電気抵抗が得られ（高導電性）、また、導電性薄膜にピンホールがあっても酸化皮膜によりセパレータ基材の溶け出しが抑制され（高耐食性）、さらに、酸化皮膜を基材自身の酸化皮膜としたため別金属の酸化皮膜とする従来（特許文献1のもの）に比べて酸化皮膜を低コストで形成できる（低コスト）。

請求項5、6、7の燃料電池用セパレータによれば、基材自身の酸化皮膜と導電性薄膜との間に密着性を高める中間層が形成されているので、表面処理層の密着性が確保され、それによって、耐久性が得られ、高導電性と高耐食性が長期間確保される。

請求項8の燃料電池用セパレータによれば、導電性薄膜の上に、さらにC塗膜を形成したので、請求項1の表面処理層の作用（高導電性）が得られる他、耐久性に係る信頼性が、C塗膜を形成した分、より一層向上される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1の燃料電池用セパレータの一部分の拡大断面図である。

【図2】

本発明の実施例 2 の燃料電池用セパレータの一部分の拡大断面図である。

【図 3】

本発明の実施例 3 の燃料電池用セパレータの一部分の拡大断面図である。

【図 4】

本発明の燃料電池用セパレータの耐食性試験（カップル電流試験方法）実行中の断面図である。

【図 5】

本発明の燃料電池用セパレータの耐食性試験結果（TP 1 ①～⑤のイオン溶出量）を示すグラフである。

【図 6】

本発明の燃料電池用セパレータの耐食性試験結果（TP 2 ①～④のイオン溶出量）を示すグラフである。

【図 7】

本発明の燃料電池用セパレータの導電性試験（接触抵抗試験方法）実行中の断面図である。

【図 8】

本発明の燃料電池用セパレータの導電性試験結果（TP 1 ①～⑤の腐食前後の接触抵抗）を示すグラフである。

【図 9】

本発明の燃料電池用セパレータの導電性試験結果（TP 2 ①～④の腐食前後の接触抵抗）を示すグラフである。

【図 1 0】

導電性試験における燃料電池用セパレータ TP 1 ①、④、⑤の、各テストピースにおける、各層間の接触抵抗または各層の固有抵抗の割合のイメージを示す棒グラフである。

【図 1 1】

本発明の燃料電池用セパレータの密着性試験（ウォータジェットによる試験方法）実行中の断面図である。

【図 1 2】

本発明の燃料電池用セパレータの密着性試験結果（T P 1 ②～⑤の密着性試験前後のA u 薄膜残留率）を示すグラフである。

【図 1 3】

本発明の燃料電池用セパレータの密着性試験結果（T P 2 ②～④の密着性試験前後のC 薄膜残留率）を示すグラフである。

【図 1 4】

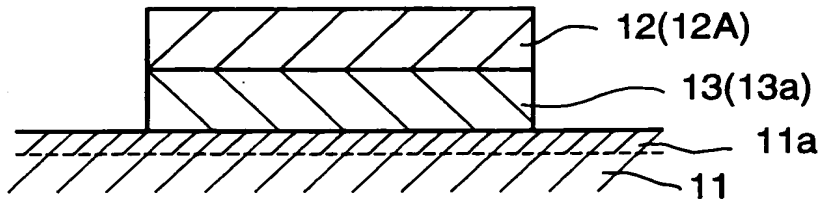
本発明の燃料電池用セパレータのうち導電性薄膜がC 薄膜である場合の、酸化膜を有する基材表面に形成される、C 薄膜、中間層の部分の、とりうるバリエーション I ～XII の断面図である。

【符号の説明】

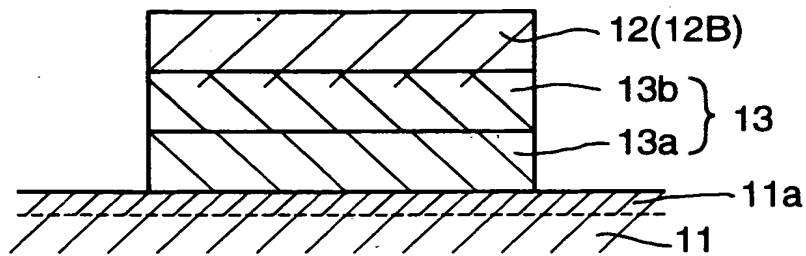
- 1 0 セパレータ
- 1 1 基材
- 1 1 a 基材自身の酸化膜
- 1 2 導電性薄膜
- 1 2 a 貴金属薄膜（たとえば、A u 薄膜）
- 1 2 b 原子レベルで形成されたC 薄膜
- 1 3 中間層
- 1 3 a M e 層
- 1 3 b C - M e 傾斜層
- 1 4 C 塗膜

【書類名】 図面

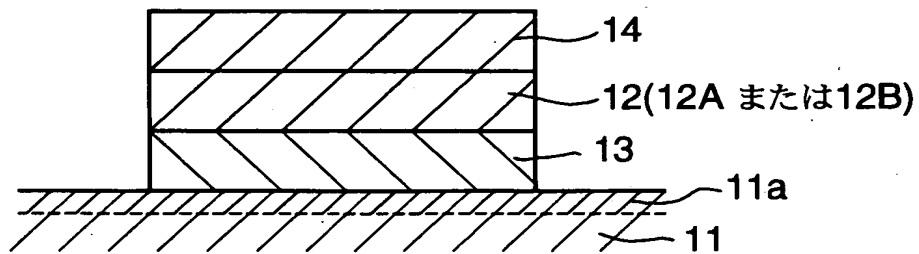
【図 1】



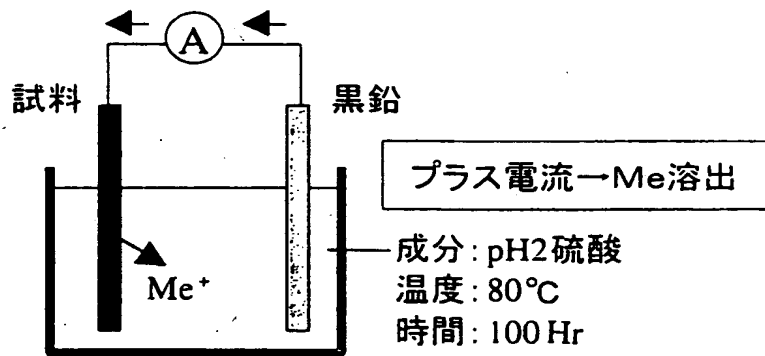
【図 2】



【図 3】

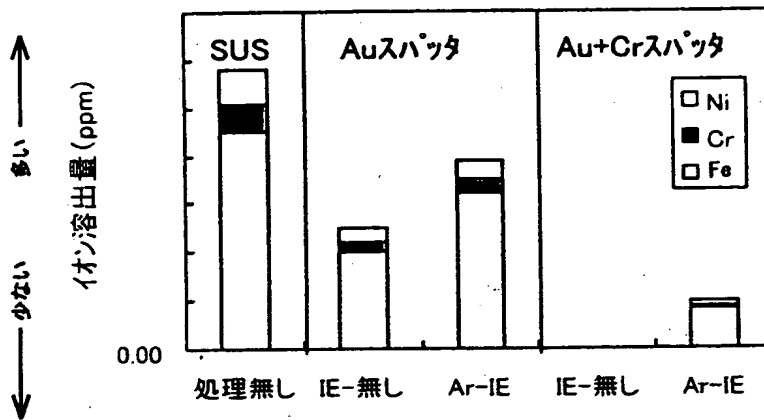


【図 4】



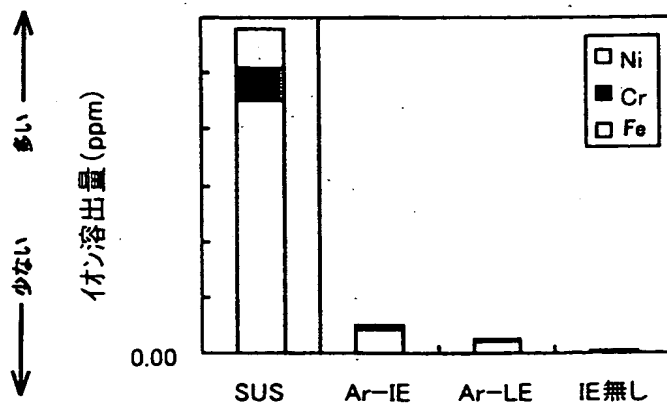
カップル電流試験方法

【図 5】



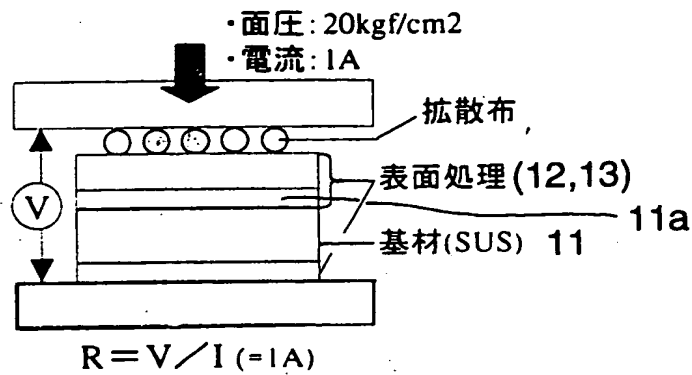
Au薄膜系の耐食性(イオン溶出量)

【図 6】



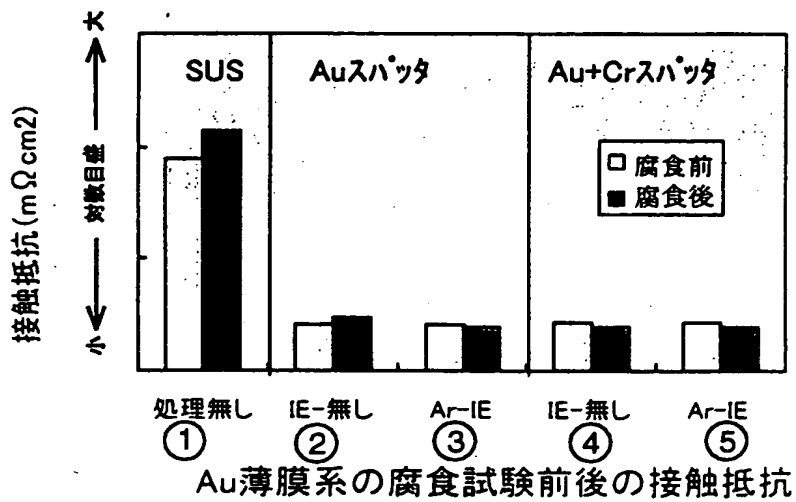
C薄膜系の耐食性(イオン溶出量)

【図 7】

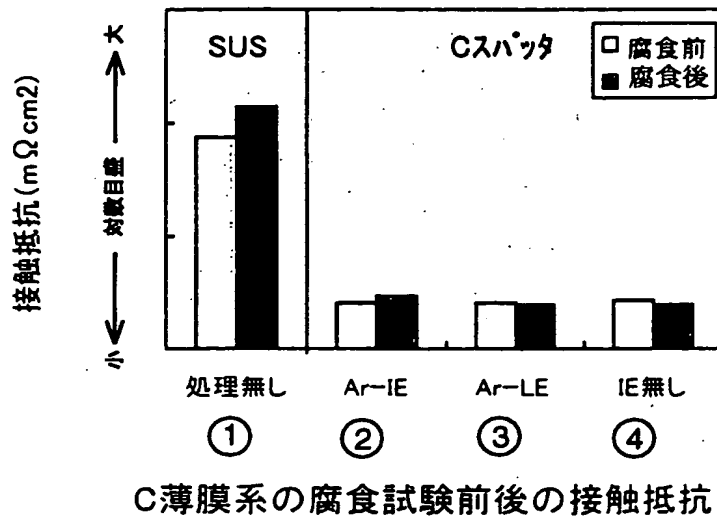


接触抵抗試験方法

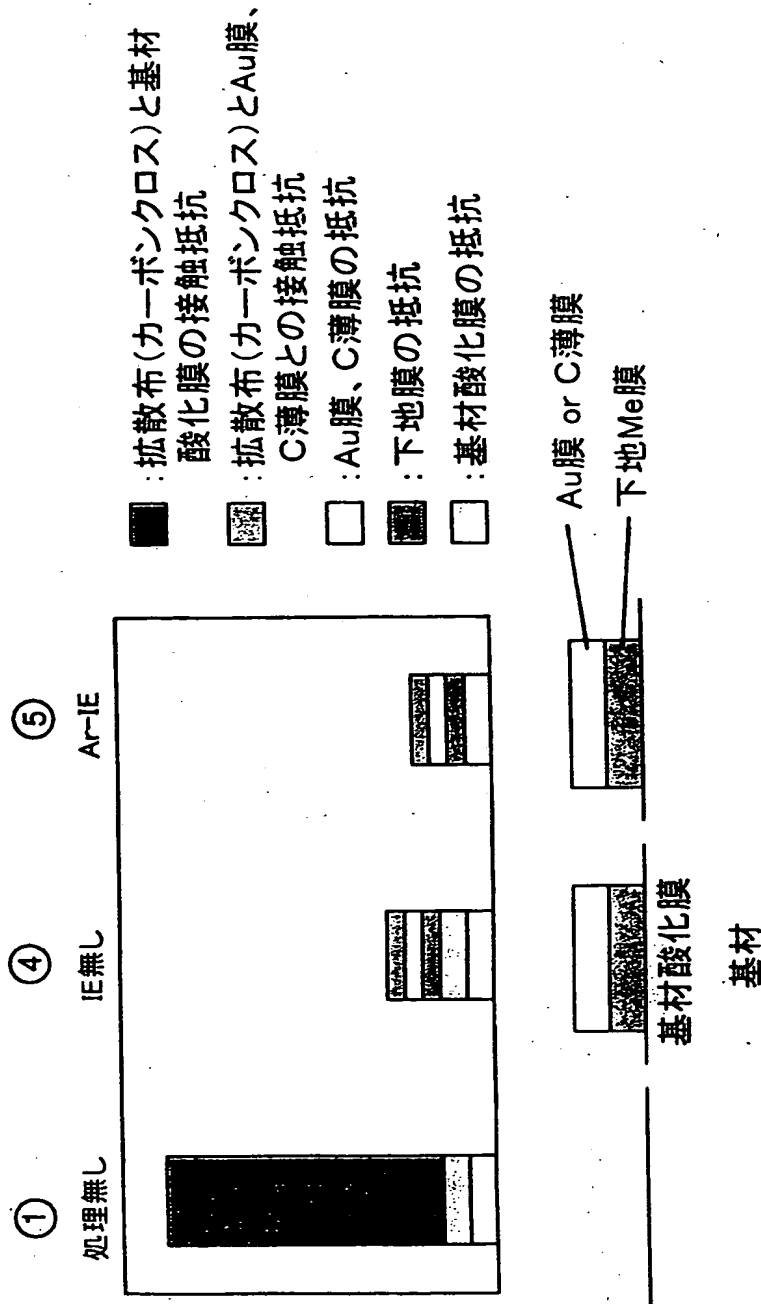
【図 8】



【図 9】

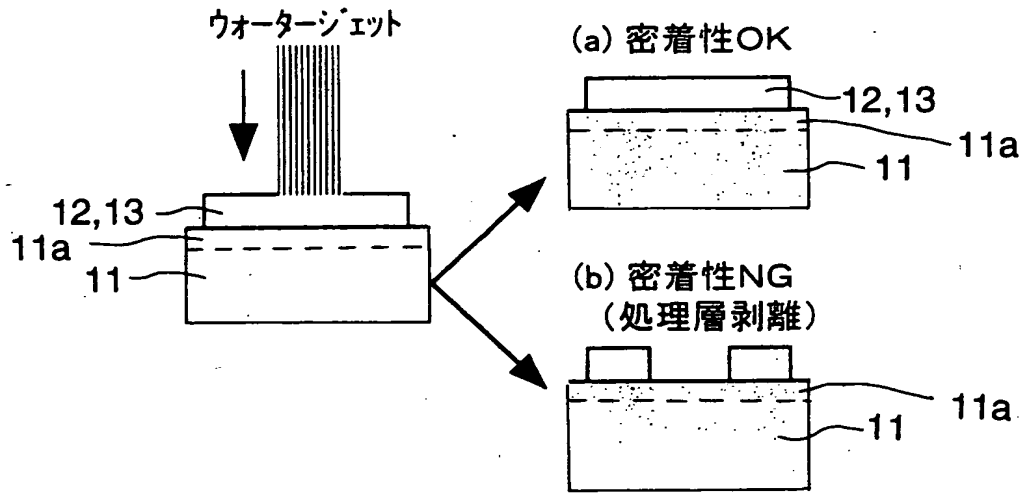


【図10】



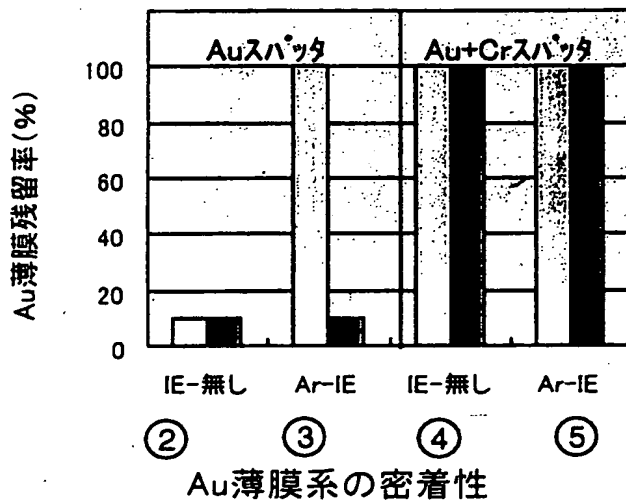
表面処理の構成と接触抵抗成分(イメージ)

【図 1 1】

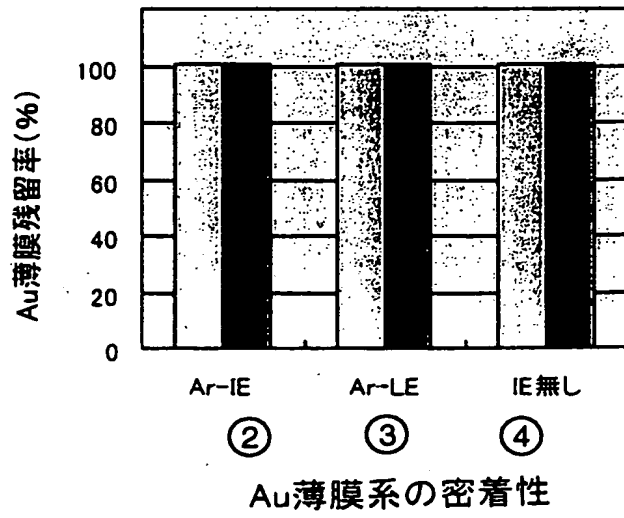


密着性試験のイメージ

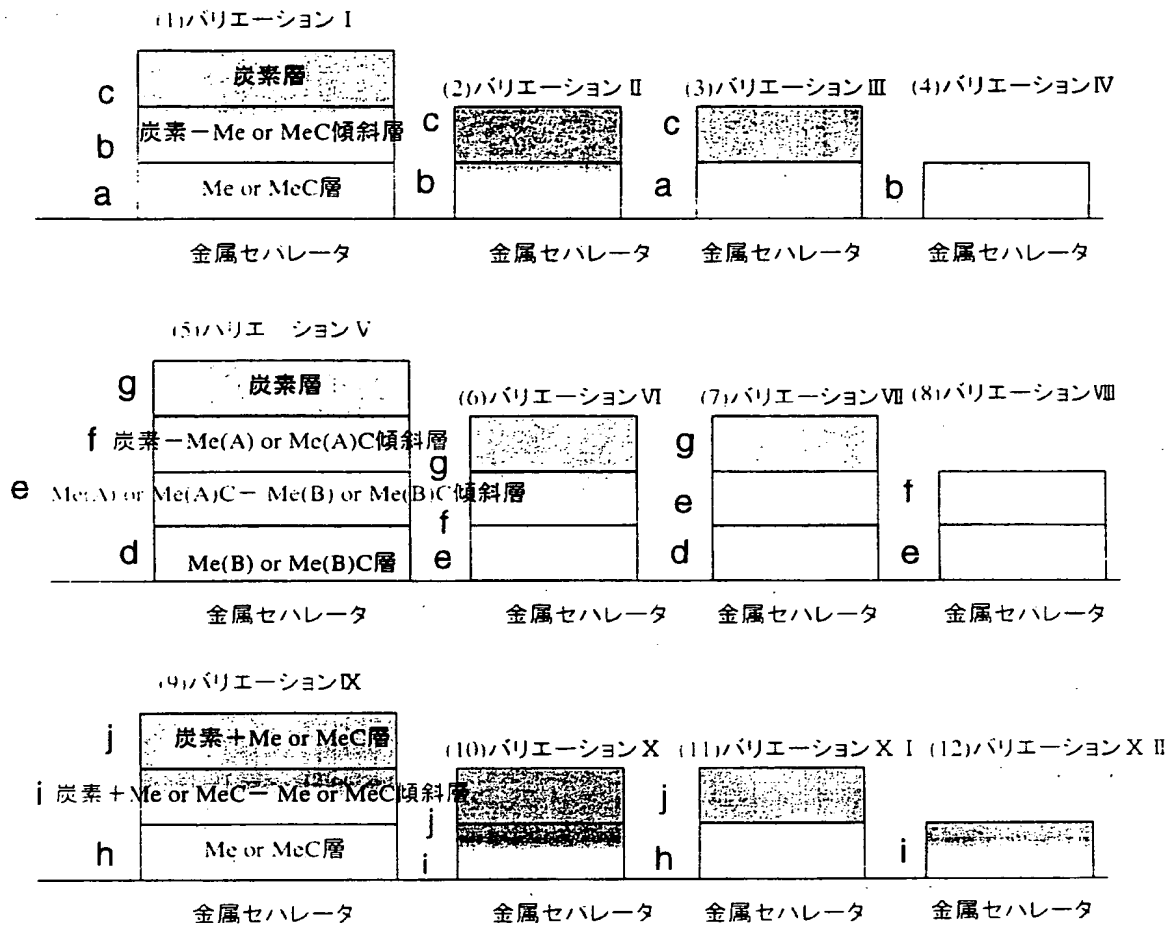
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 14】



バリエーション II~IV の a、b、c はバリエーション I の a、b、c と同じ。

バリエーション VI~VIII の d、e、f、g はバリエーション V の d、e、f、g と同じ。

バリエーション X~XII の h、i、j はバリエーション IX の h、i、j と同じ。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電気抵抗（高導電性）と高耐食性を、長期間、安定して維持することができ、しかも低コストである、基材が金属製の、燃料電池のセパレータの提供。

【解決手段】 （１）表面に基材自身の酸化皮膜 1 1 a を有する金属の基材 1 1 と、基材の酸化皮膜の表面に形成された導電性薄膜 1 2 （貴金属皮膜 1 2 A または原子レベルで形成された C 皮膜 1 2 B）と、を有する燃料電池用セパレータ 1 0 。（２）基材自身の酸化皮膜 1 1 a と導電性薄膜 1 2 との間に密着性を高める中間層 1 3 が形成されている。（３）導電性薄膜 1 2 の表面にさらに炭素（カーボン）塗膜が形成されている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-351933
受付番号	50201832866
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社